

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

2)

(11)Publication number : 2004-200101
 (43)Date of publication of application : 15.07.2004

(51)Int.CI. H01M 4/58
 H01M 10/40
 // C01G 51/00

(21)Application number : 2002-369581 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
 (22)Date of filing : 20.12.2002 (72)Inventor : MIYAZAKI SHINYA
 NISHIDA NOBUMICHI

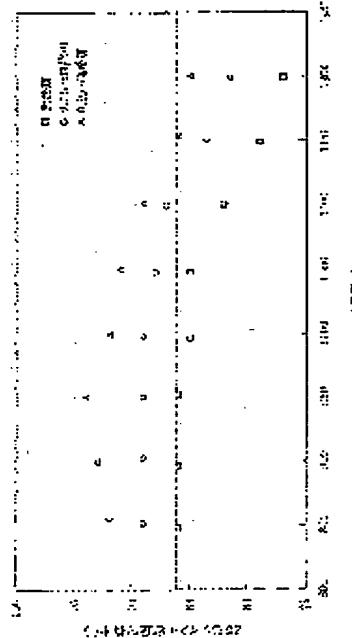
(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery in which loading performance and cycle performance are improved even if additional amount of zirconium is small as less than 1 mol%.

SOLUTION: In this non-aqueous electrolyte secondary battery, cobalt complex oxide, containing lithium of hexagonal crystals which are added by 0.01 mol% or more and 0.9 mol% or less of zirconium by co-precipitation in synthesizing a cobalt compound (for example, cobalt carbonate and cobalt hydroxide) to become the cobalt source is used as a positive electrode active material. Because of this, compared with such a case that zirconium is added in baking a cobalt complex oxide containing lithium, zirconium by a smaller amount is added more homogeneously on the surface of the cobalt complex oxide containing lithium. In this case, it is preferable that a crystallite diameter in

(110) vector direction of the positive electrode active material is 900 Å or more and 1,100 Å or less. By this, without accompanying capacity reduction or safety reduction, the improvement of cycle performance can be achieved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-200101

(P2004-200101A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/58

H01M 10/40

// C01G 51/00

F 1

H01M 4/58

H01M 10/40

C01G 51/00

テーマコード(参考)

4G048

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2002-369581 (P2002-369581)

(22) 出願日

平成14年12月20日 (2002.12.20)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛

(74) 代理人 100102635

弁理士 浅見 保男

(74) 代理人 100106459

弁理士 高橋 英生

(74) 代理人 100105500

弁理士 武山 吉孝

(72) 発明者 宮崎 晋也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

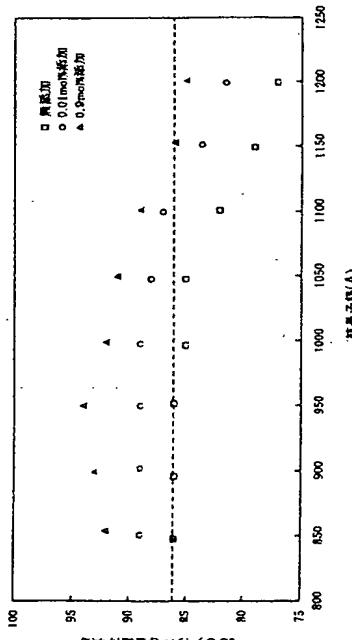
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ジルコニウムが1mol%未満と少量の添加量であっても、負荷性能およびサイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】本発明の非水電解質二次電池は、コバルト源となるコバルト化合物(例えば、炭酸コバルト、水酸化コバルト)の合成時の共沈によりジルコニウム0.01mol%以上、0.9mol%以下添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として用いるようにしている。このため、リチウム含有コバルト複合酸化物の焼成時にジルコニウムを添加する場合に比べて、少量でリチウム含有コバルト複合酸化物の表面に均質にジルコニウムが添加されるようになる。この場合、正極活物質の(110)ベクトル方向の結晶子径が900Å以上、1100Å以下であるのが望ましい。これにより、容量低下や安全性低下を伴うことなく、サイクル性能の向上を達成できるようになった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、前記正極活物質はコバルト源としてのコバルト化合物の合成時に共沈によりジルコニウムが0.01モル%以上、0.9モル%以下添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記正極活物質は(110)ベクトル方向の結晶子径が900Å以上、1100Å以下で、かつ、前記ジルコニウムが前記リチウム含有コバルト複合酸化物の表面に均一に分散していることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にジルコニウムを正極活物質として0.01モル%以上、0.9モル%以下添加されるよう共沈させる共沈工程と、前記ジルコニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第1成分と、リチウム源となるリチウム化合物からなる第2成分とを混合して混合物とする混合工程と、前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項4】

前記焼成工程において、前記混合物を(110)ベクトル方向の結晶子径が900Å以上、1100Å以下になるように焼成することを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)等のリチウム含有遷移金属

酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。

【0003】

上述した非水電解質二次電池の正極活物質に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物のうち、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)にあっては、高容量であるという特徴を有する反面、安全性に劣りかつ過電圧が大きいという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。また、マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)にあっては、資源が豊富で安価であるという特徴を有する反面、低エネルギー密度で高温でマンガン自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。このため、現在においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いることが主流となっている。

【0004】

ところで、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)はリチウムに対して4V以上の電位に曝されるため、これを非水電解質二次電池の正極活物質に用いると、充放電サイクルを繰り返す毎に正極からコバルトが溶出するようになる。このため、正極が劣化して、サイクル後の容量特性、負荷特性が低下するといった問題を生じた。そこで、リチウム源とコバルト源を焼成してコバルト酸リチウムを合成する際に、ジルコニウムを1~10mol%添加して、負荷性能、サイクル性能を向上させた非水電解質二次電池が特許文献1(特開平4-319260号公報)にて提案されるようになった。

【特許文献1】

特開平4-319260号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ジルコニウムは電池反応(充放電反応)に寄与しないため、ジルコニウムの添加量が増大するに伴って電池容量が低下するという問題を生じた。例えば、コバルト酸リチウムに添加するジルコニウムの添加量が1mol%であれば、無添加時に比べて容量が3%低下することが明らかになった。

そこで、本発明においては、電池容量を低下させないような少量(1mol%未満)のジルコニウムの添加量であっても、負荷性能およびサイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、コバルト源としてのコバルト化合物(例えば、炭酸コバルト、水酸化コバルト)の合成時に共沈によりジルコニウムが0.1mol%以上で、0.9mol%以下添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物

を正極活物質として用いるようにしている。ここで、炭酸コバルト、水酸化コバルトなどのコバルト化合物の合成時に共沈によりジルコニウムが添加されていると、リチウム含有コバルト複合酸化物の焼成時にジルコニウムを添加する場合に比べて、少量でリチウム含有コバルト複合酸化物の表面に均質にジルコニウムが添加されるようになる。

【0007】

上述のようにジルコニウムを共沈により均質に添加すると、例えば、0.5mol 1%の添加量であっても、焼成時の不均質な5.0mol 1%の添加量となる添加に相当するサイクル性能改善効果が得られることが明らかになった。そして、0.01mol 1%の添加量であっても、焼成時の不均質な1.0mol 1%の添加量に相当するので、ジルコニウムの添加量の下限値は0.01mol 1%にするのが望ましい。また、ジルコニウムの添加量が1.0mol 1%では3%以上の容量低下があるため、ジルコニウムの添加量は0.01mol 1%以上で、0.9mol 1%以下であるのが望ましい。この結果、ジルコニウムの少量の添加で、サイクル性能の向上を達成できるようになる。

【0008】

この場合、リチウム含有コバルト複合酸化物の(110)ベクトル方向の結晶子径が900Å以下であると、充電状態での熱安定性が低下することが明らかになった。また、リチウム含有コバルト複合酸化物の(110)ベクトル方向の結晶子径が1100Å以上になると、連続充電時の安全性が低下するとともに、サイクル性能が低下することが明らかになった。これらのことから、良好なサイクル性能、熱安定性を得るためにには(110)ベクトル方向の結晶子径が900Å以上、1100Å以下のリチウム含有コバルト複合酸化物を選択して用いることが望ましい。

【0009】

そして、上記のような正極活物質を得るためにには、コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にジルコニウムを正極活物質として0.01mol 1%以上、0.9mol 1%以下添加されるように共沈させる共沈工程と、ジルコニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第1成分と、リチウム源となるリチウム化合物からなる第2成分とを混合して混合物とする混合工程と、混合物を焼成する焼成工程とを備えるようにすればよい。この場合、焼成工程においては、正極活物質が(110)ベクトル方向の結晶子径が900Å以上、1100Å以下になるように焼成する工程であることが望ましい。

【0010】

なお、本発明においては、熱的安定性に優れて高い安全性を示すとともに、高温時のサイクル特性が向上し、充電保存時の劣化を抑制した非水電解質二次電池を提供す

るために、特定の正極活物質を用いた点にその特徴がある。したがって、負極材料、セバレータ材料、非水電解質材料、結着剤材料などについては、従来より公知の材料を用いることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

ついで、本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0012】

1. 正極活物質の作製

まず、硫酸コバルト(CoSO_4)溶液に所定量の硫酸ジルコニウム(ZrSO_4)を添加した後、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)を加えることによって、炭酸コバルト(CoCO_3)合成時にジルコニウム(Zr)を共沈させた。この後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのジルコニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を得た。ついで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li_2CO_3)を用意した後、リチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量した。ついで、これらを乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気中で850℃で20時間焼成して、ジルコニウムが表面に添加されたコバルト酸リチウム(LiCoO_2)の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が10μmになるまで粉碎して正極活物質とした。

【0013】

ここで、ジルコニウム(Zr)の添加量が0.01mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質 α とした。同様に、0.10mol 1%となるものを正極活物質 β とし、0.50mol 1%となるものを正極活物質 γ とし、0.90mol 1%となるものを正極活物質 δ とし、1.00mol 1%となるものを正極活物質 ϵ とし、2.00mol 1%となるものを正極活物質 ζ とした。また、ジルコニウム(Zr)の添加量が0(無添加)となるものも合成し、これを正極活物質 η とした。なお、ジルコニウム(Zr)の添加量はICP(Inductively Coupled Plasma; プラズマ発光分析)により分析して得られた値である。

【0014】

2. 正極活物質の特性値の測定

得られた正極活物質 α ~ η をXRD(X-Ray Diffraction)により測定すると、六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)であることが明らかとなった。また、シェラーの式を用いて結晶子径((110)ベクトル方向の結晶子径)を求めるとき、正極活物質 α ($\text{Zr}:0.01\text{mol 1\%}$)は1001Åであり、正極活物質 β ($\text{Zr}:0.10\text{mol 1\%}$)は985Åであり、正極活物質 γ ($\text{Zr}:0.50\text{mol 1\%}$)は978Åであり、正極

活性質 δ ($Z_r : 0.90\text{mol\%}$) は 952\AA であり、正極活性質 ϵ ($Z_r : 1.00\text{mol\%}$) は 947\AA であり、正極活性質 ζ ($Z_r : 2.00\text{mol\%}$) は 932\AA であり、正極活性質 η (無添加) は 1015\AA であった。

【0015】

ついで、得られた正極活性質 $\alpha \sim \eta$ をそれぞれ 2g づつ用意し、これらの各正極活性質をそれぞれ 150mL のイオン交換水が充填された容積が 200mL のビーカー内に加えた。この後、ビーカー中に攪拌子を入れ、薄い*10

* フィルムでビーカーをシールした後、30分間攪拌した。ついで、攪拌した各溶液をメンブレンフィルター (PTFE 製で孔径が $0.1\mu\text{m}$ のもの) にて吸引濾過した後、濾液を ISFET (Ion-Selective Field-effect Transistor: ゲート電極が電解液中のある種のイオンに対して感受性を持つ電界効果トランジスタ) 電極を備えた pH メータにて測定した結果、下記の表 1 に示すような結果が得られた。

【0016】

【表 1】

活性質の種類	Z_r の添加量 (mol%)	結晶子サイズ (Å)	pH
α	0.01	1001	10.3
β	0.10	985	10.3
γ	0.50	978	10.4
δ	0.90	952	10.4
ϵ	1.00	947	10.5
ζ	2.00	932	10.7
η	無添加	1015	10.3

【0017】

上記表 1 の結果から明らかなように、ジルコニウムの添加量が増大するに伴って、結晶子径が減少するが、逆に pH 値が増大することが分かる。

【0018】

3. 正極の作製

ついで、上述のように作製された各正極活性質 $\alpha \sim \eta$ を用いて、これらの各正極活性質が 8.5 質量部で、導電剤としての炭素粉末が 1.0 質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が 5 質量部となるように混合して、正極合剤を作製した。ついで、得られた正極合剤を N-メチルピロリドン (NMP) と混合して正極スラリーとした後、この正極スラリーを厚みが $20\mu\text{m}$ の正極集電体 (アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔) の両面にドクターブレード法により塗布して、正極集電体の両面に活性質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み (例えば 1

$70\mu\text{m}$) になるまで圧延し、所定寸法 (例えば幅が 5mm で、長さが 500mm) に切断して、正極 a, b, c, d, e, f, g をそれぞれ作製した。

【0019】

なお、正極活性質 α ($Z_r : 0.01\text{mol\%}$) を用いたものを正極 a とし、正極活性質 β ($Z_r : 0.10\text{mol\%}$) を用いたものを正極 b とし、正極活性質 γ ($Z_r : 0.50\text{mol\%}$) を用いたものを正極 c とし、正極活性質 δ ($Z_r : 0.90\text{mol\%}$) を用いたものを正極 d とし、正極活性質 ϵ ($Z_r : 1.00\text{mol\%}$) を用いたものを正極 e とし、正極活性質 ζ ($Z_r : 2.00\text{mol\%}$) を用いたものを正極 f とし、正極活性質 η (Zr: 無添加) を用いたものを正極 g とした。

【0020】

4. 負極の作製

一方、天然黒鉛粉末が 9.5 質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が 5 質量部となる

ように混合した後、これをN-メチルピロリドン (NMP) と混合して負極スラリーとした。この後、得られた負極スラリーを厚みが1.8 μmの負極集電体 (銅箔) の片面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の片面に活性物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み (例えば1.55 μm) になるまで圧延し、所定寸法 (例えば幅が5.7 mmで、長さが55.0 mm) に切断して、負極を作製した。

【0021】

5. 非水電解質二次電池の作製

ついで、上述のように作製した各正極 a, b, c, d, e, f, gと、上述のようにして作製した負極とをそれぞれ用い、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセバレータを介在させて積層した後、これらを渦巻状にそれぞれ巻回して渦巻状電極群とした。これらをそれぞれ円筒状の金属製外装缶に挿入した後、各集電体から延出する集電タブを各端子に溶接し、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶解した非水電解液を注入した。

【0022】

この後、外装缶の開口部に正極蓋を取り付けて封口して、定格容量が150.0 mAh (高さが6.5 mmで、直径が1.8 mm) の非水電解質二次電池をそれぞれ作製した。なお、正極 aを用いたものを電池Aとし、正極 bを用いたものを電池Bとし、正極 cを用いたものを電池Cとし、正極 dを用いたものを電池Dとし、正極 eを用いたものを電池Eとし、正極 fを用いたものを電池Fとし、正極 gを用いたものを電池Gとした。

【0023】

6. 電池特性の測定

(1) 初期容量

これらの各電池A～Gを用いて、25℃の温度環境で、1500 mA (1 I_t : I_tは定格容量 (mAh) / 1 h (時間) で表される数値) の充電電流で、電池電圧が4.2 Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2 Vの定電圧で終止電流が30 mAになるまで定電圧充電した。この後、1500 mA (1 I_t) の放電電流で電池電圧が2.75 Vになるまで放電させるという充放電を1回だけ行って、放電時間から1サイクル目の放電容量 (初期容量) を求めると、下記の表2に示すような結果となった。

【0024】

(2) 25℃での容量維持率

ついで、これらの各電池A～Gを用いて、25℃の温度環境で、1500 mA (1 I_t) の充電電流で、電池電圧が4.2 Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2 Vの定電圧で終止電流が30 mAになるまで定電圧充電した。この後、1500 mA (1 I_t) の放電電流で電池電圧が2.75 Vになるまで放電させ、これを1サイクル目の充放電とした。ついで、このような充放電を300サイクル繰り返して行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の比率 (%) を25℃での容量維持率 (%) として求めると、下記の表2に示すような結果となった。

【0025】

(3) 60℃での容量維持率

同様に、これらの各電池A～Gを用いて、60℃の温度環境で、1500 mA (1 I_t) の充電電流で、電池電圧が4.2 Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2 Vの定電圧で終止電流が30 mAになるまで定電圧充電した。この後、1500 mA (1 I_t) の放電電流で電池電圧が2.75 Vになるまで放電させ、これを1サイクル目の充放電とした。ついで、このような充放電を300サイクル繰り返して行い、1サイクル目の放電容量にたいする300サイクル目の放電容量の比率 (%) を60℃での容量維持率 (%) として求めると、下記の表2に示すような結果となった。

【0026】

(4) 充電正極の熱分析 (DSC発熱開始温度の測定)

ついで、これらの各電池A～Gを用いて、25℃の温度環境で、100 μAの充電電流で、電池電圧が4.2 Vになるまで定電流充電した。この後、これらの各電池をドライボックス中で分解して正極を取り出し、ジメチルカーボネートで洗浄し、真空乾燥して試験片を得た。これらの試験片40 mgに対してエチレンカーボネートを10 mg加えた後、アルゴン雰囲気下でアルミニウム製のセル中に封口した。ついで、これらのセルを示差走査熱量計 (DSC) に入れて、昇温速度が5℃/minで昇温させて、各試料片が自己発熱を開始する温度 (DSC発熱開始温度) を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。

【0027】

【表2】

電池 種類	正極活物質の特性値			D S C 発熱開 始温度 (°C)	初期容量 (mA h)	25°C 容量維 持率 (%)	60°C 容量維 持率 (%)
	Zr添加 量(mol%)	結晶子サ イズ(Å)	pH値				
A	0.01	1001	10.3	178	1650	89	74
B	0.10	985	10.3	176	1648	91	76
C	0.50	978	10.4	175	1630	92	77
D	0.90	952	10.4	173	1610	94	76
E	1.00	947	10.5	170	1590	94	73
F	2.00	932	10.7	167	1550	94	73
G	なし	1015	10.3	178	1650	85	70

【0028】

上記表2の結果から明らかなように、ジルコニウム(Zr)の添加量が0.01mol%以上の正極a～dを用いた電池A～Dは、ジルコニウム(Zr)が無添加の正極gを用いた電池Gよりも、25°Cおよび60°Cでの容量維持率が4%以上も向上していることが分かる。但し、ジルコニウム(Zr)の添加量が1.00mol%以上の正極e, fを用いた電池E, Fは、ジルコニウム(Zr)が無添加の正極gを用いた電池Gよりも、25°Cでの容量維持率が向上する反面、初期容量が3%以上も低下するとともに、過剰な添加によりpH値が上昇して、60°Cでの容量維持率が低下するようになることが分かる。このことから、ジルコニウム(Zr)の添加量は、0.01mol%以上で0.09mol%以下にするのが望ましいということができる。

【0029】

7. ジルコニウムの均質添加について

上述した例においては、ジルコニウムの添加量を減少させるために、正極活物質(LiCoO₂)の表面に均質にジルコニウムを添加した正極活物質を用いる例について説明した。即ち、炭酸コバルト(CoCO₃)合成時にジルコニウム(Zr)を共沈させた後、これを熱分解反応によりジルコニウム添加の四酸化三コバルト(Co₃O₄)を得、これに炭酸リチウム(Li₂CO₃)を添加し、焼成してジルコニウム添加のコバルト酸リチウム(LiCoO₂)の焼成体とする例について説明した。

【0030】

ここでは、正極活物質(LiCoO₂)の表面に均質にジルコニウムを添加すると、ジルコニウムを不均質に添加した場合と比較してどの程度ジルコニウムの添加量を減少させることができるかを、以下に検討した。このため、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li₂CO₃)を用意するとともに、コバルト源の出発原料として四酸化三コバルト(Co₃O₄)を用意した後、これらをリチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量して混合した後、さらに、ジルコニウム源として酸化ジルコニウム(ZrO₂)を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空气中で850°Cで20時間焼成して、ジルコニウムが不均質に添加されたコバルト酸リチウム(LiCoO₂)の焼成体を合成した。

【0031】

なお、ジルコニウム(Zr)の添加量(なお、添加量はICPにより分析して得られた値である)が1.00mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質θとし、5.00mol%となるものを正極活物質ιとした。ついで、得られた正極活物質θ, ιをXRDにより測定すると、六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO₂)であることが明らかとなった。また、シェラーの式を用いて結晶子径((110)ベクトル方向の結晶子径)を求めるとき、正極活物質θ(Zr:1.00mol%)は997Åであり、正極活物質ι(Zr:5.00mol%)は990Åであった。

【0032】

ついで、得られた正極活物質θ、ιのpHを上述と同様に測定すると、下記の表3に示すような結果が得られた。上述のように作製された各正極活物質θ、ιを用いて、上述と同様に正極h、ιをそれぞれ作製した。なお、正極活物質θを用いたものを正極hとし、正極活物質ιを用いたものを正極ιとした。ついで、上述のよう に作製した各正極h、ιを用いて、上述と同様に非水電解質二次電池H、Iをそれぞれ作製した。なお、正極hを用いたものを電池Hとし、正極ιを用いたものを電池*10

*Iとした。

【0033】

これらの各電池H、Iを用いて、上述と同様な方法により、初期容量、25℃での容量維持率(%)、60℃での容量維持率(%)をそれぞれ求めると、下記の表3に示すような結果となった。なお、下記の表3には、上述した電池A、C、Dの結果も併せて示している。

【0034】

【表3】

電池 種類	正極活物質の特性値			初期容量 (mAh)	25℃ 容量維持率 (%)	60℃ 容量維持率 (%)
	Zr添加量(mol%)	結晶子サ イズ(Å)	pH値			
A	0.01	1001	10.3	1650	89	74
C	0.50	978	10.4	1630	92	77
D	0.90	952	10.4	1610	94	76
H	1.00	997	10.8	1592	86	71
I	5.00	990	11.0	1410	91	72

【0035】

上記表3の結果から明らかなように、表面に均質にジルコニウムを0.50mol%添加した正極活物質(Li₁CoO₂)を用いた電池Cと、ジルコニウムを不均質に5.00mol%添加した正極活物質(Li₁CoO₂)を用いた電池Iとを比較すると、電池Cの方が25℃および60℃での容量維持率が向上していることが分かる。また、表面に均質にジルコニウムを0.01mol%添加した正極活物質(Li₁CoO₂)を用いた電池Aと、ジルコニウムを不均質に1.00mol%添加した正極活物質(Li₁CoO₂)を用いた電池Hとを比較すると、電池Aの方が25℃および60℃での容量維持率が向上していることが分かる。これらのことから、表面に均質にジルコニウムを添加すると、少量で効果的な添加が可能となることが分かる。

【0036】

8. 他の添加元素についての検討

上述した例においては、コバルト酸リチウム(Li₁CoO₂)に異種元素としてジルコニウム(Zr)を添加する例について検討したが、ここでは他の異種元素としてチタン(Ti)を添加した場合について検討した。そこ

で、硫酸コバルト(CoSO₄)溶液に所定量の硫酸チタン(TiSO₄)を添加した後、炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)を加えることによって、炭酸コバルト(CoCO₃)合成時にチタン(Ti)を共沈させた。この後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのチタン添加の四酸化三コバルト(Co₃O₄)を得た。ついで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li₂CO₃)を用意した後、リチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量した。ついで、これらを乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気中で850℃で20時間焼成して、チタン添加のコバルト酸リチウム(Li₁CoO₂)の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が10μmになるまで粉碎して正極活物質とした。

【0037】

ここで、チタン(Ti)の添加量(なお、添加量はICPにより分析して得られた値である)が0.50mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質κとし、0.90mol%となるものを正極活物質λとした。ついで、得られた正極活物質κ、λをXRDにより測定すると、六方晶系のコバルト酸リチウム(Li₁Co

○₂) であることが明らかとなった。また、シェラーの式を用いて結晶子径 ((110) ベクトル方向の結晶子径) を求めると、正極活物質 κ (Ti: 0.50 mol %) は 925 Å であり、正極活物質 λ (Zr: 0.90 mol %) は 890 Å であった。

【0038】

ついで、得られた正極活物質 κ 、 λ の pH を上述と同様に測定すると、下記の表 4 に示すような結果が得られた。また、上述のように作製された各正極活物質 κ 、 λ を用いて、上述と同様に正極 j 、 k をそれぞれ作製した。なお、正極活物質 κ を用いたものを正極 j とし、正極活物質 λ を用いたものを正極 k とした。ついで、上述のように作製した各正極 j 、 k を用いて、上述と同様に * 10

* 非水電解質二次電池 J、K をそれぞれ作製した。なお、正極 j を用いたものを電池 J とし、正極 k を用いたものを電池 K とした。

【0039】

これらの各電池 J、K を用いて、上述と同様な方法により、25°Cでの容量維持率 (%)、60°Cでの容量維持率 (%) および DSC 発熱開始温度をそれぞれ求める 10 と、下記の表 4 に示すような結果となった。なお、下記の表 4 には、上述した電池 C、D の結果も併せて示している。

【0040】

【表 4】

種類	添加元素	添加量 (mol%)	結晶子サイズ (Å)	pH	DSC 発熱開始温度 (°C)	25°C 容量維持率 (%)	60°C 容量維持率 (%)
C	Zr	0.50	978	10.4	175	92	77
D	Zr	0.90	952	10.4	173	94	76
J	Ti	0.50	925	10.5	165	92	75
K	Ti	0.90	890	10.6	162	93	75

【0041】

上記表 4 の結果から明らかなように、ジルコニウム (Zr) に代えてチタン (Ti) を添加した場合、同じ添加量であっても結晶子径が小さくなるとともに pH 値が上昇して、DSC 発熱開始温度が 10°C 以上も低下していることが分かる。このことから、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) に異種元素としてチタン (Ti) を添加するよりもジルコニウム (Zr) を添加した方が効果的であることが分かる。換言すると、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) の表面に均質にジルコニウムを添加すると、熱安定性を保持したまま (高い結晶性を保持したまま)、25°C (常温) 容量維持率および 60°C (高温) 容量維持率を向上させることができることが可能である。

【0042】

9. 結晶子径についての検討

ついで、表面に均質にジルコニウム (Zr) を添加したコバルト酸リチウム (LiCoO₂) の結晶子径の大きさについて検討した。そこで、正極活物質 α (Zr: 0.01 mol %) を合成する際に焼成温度を変化させて、結晶子径がそれぞれ異なる正極活物質 α 1 (854 Å)、 α 2 (899 Å)、 α 3 (952 Å)、 α 4 (97 Å)、 α 5 (1048 Å)、 α 6 (1100 Å)、 α 7 (1152 Å)、 α 8 (1200 Å) を作製した。

【0043】

また、正極活物質 δ (Zr: 0.90 mol %) を合成する際に焼成温度を変化させて、結晶子径がそれぞれ異なる正極活物質 δ 1 (854 Å)、 δ 2 (902 Å)、 δ 3 (950 Å)、 δ 4 (997 Å)、 δ 5 (1050 Å)、 δ 6 (1101 Å)、 δ 7 (1153 Å)、 δ 8 (1201 Å) を作製した。同様に、正極活物質 η (無添加) を合成する際に焼成温度を変化させて、結晶子径がそれぞれ異なる正極活物質 η 1 (848 Å)、 η 2 (896 Å)、 η 3 (950 Å)、 η 4 (998 Å)、 η 5 (1048 Å)、 η 6 (1101 Å)、 η 7 (1150 Å)、 η 8 (1200 Å) を作製した。

【0044】

ついで、上述のように作製された各正極活物質 α 1～ α 8、 δ 1～ δ 8 および η 1～ η 8 を用いて、上述と同様にして正極 a 1～ a 8、 d 1～ d 8、 g 1～ g 8 をそれ 50 ぞれ作製した。なお、正極活物質 α 1～ α 8 を用いたも

のを正極 $\alpha_1 \sim \alpha_8$ とし、正極活物質 $\delta_1 \sim \delta_8$ を用いたものを正極 $d_1 \sim d_8$ とし、正極活物質 $\eta_1 \sim \eta_8$ を用いたものを正極 $g_1 \sim g_8$ とした。ついで、上述のように作製した各正極 $\alpha_1 \sim \alpha_8$ 、 $d_1 \sim d_8$ 、 $g_1 \sim g_8$ を用いて、上述と同様に非水電解質二次電池 A 1 ~ A 8、D 1 ~ D 8、G 1 ~ G 8 をそれぞれ作製した。なお、正極 $\alpha_1 \sim \alpha_8$ を用いたものを電池 A 1 ~ A 8 とし、正極 $d_1 \sim d_8$ を用いたものを電池 D 1 ~ D 8 とし、正極 $g_1 \sim g_8$ を用いたものを電池 G 1 ~ G 8 とした。

【0045】

これらの各電池 A 1 ~ A 8、D 1 ~ D 8、G 1 ~ G 8 を用いて、上述と同様な方法により 25°C での容量維持率 (%) を求めた。この後、正極活物質 $\alpha_1 \sim \alpha_8$ (図 1 の○印)、 $\delta_1 \sim \delta_8$ (図 1 の△印)、 $\eta_1 \sim \eta_8$ (図 1 の□印) の結晶子径を横軸に表し、25°C での容量維持率 (%) を縦軸としてグラフに表すと、図 1 に示すような結果が得られた。

【0046】

図 1 に示すグラフの結果から明らかなように、ジルコニウムの添加量を 0.01 mol 1%、0.90 mol 1% に固定し、焼成温度を変化させて正極活物質 (Zr が表面に均質に添加された LiCoO_2) の結晶子径 (Å) を変化させた場合、結晶子径が 1100 Å を超えたコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いると、ジルコニウムが無添加の正極活物質 η_1 (848 Å)、 η_2 (896 Å)、 η_3 (950 Å) を用いた電池 G 1、G 2、G 3 よりも、25°C でのサイクル容量維持率が下回ることが分かる。このことから、ジルコニウムの添加量を 0.01 mol 1% あるいは 0.90 mol 1% に固定した場合、結晶子径が 1100 Å 以下になるように調製したコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いるのが望ましいことが分かる。

【0047】

一方、これらの各電池 A 1 ~ A 8、D 1 ~ D 8、G 1 ~ G 8 を用いて、上述と同様な方法により DSC 発熱開始温度を測定した。この後、正極活物質 $\alpha_1 \sim \alpha_8$ (図 2 の○印)、 $\delta_1 \sim \delta_8$ (図 2 の△印)、 $\eta_1 \sim \eta_8$ (図 2 の□印) の結晶子径を横軸に表し、DSC 発熱開始温度 (°C) を縦軸としてグラフに表すと、図 2 に示すような結果が得られた。

【0048】

図 2 に示すグラフの結果から明らかなように、結晶子径が低下すると DSC 発熱開始温度が低下するとともに、結晶子径が 900 Å を下回るようになると、ジルコニウムが無添加の正極活物質 η_1 (848 Å) を用いた電池 G 1 よりも、DSC 発熱開始温度が低下することが分かる。このことから、ジルコニウムの添加量を 0.01 mol 1% あるいは 0.90 mol 1% に固定した場合、結晶子径が 900 Å 以上になるように調製したコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いるのが望ましいことが分かる。

【0049】

これらのことから、良好なサイクル性能、熱安定性を得るためにには (110) ベクトル方向の結晶子径が 900 Å 以上、1100 Å 以下のリチウム含有コバルト複合酸化物を選択して用いる必要がある。これにより、ジルコニウムの少量の添加 (0.01 mol 1% 以上で、0.90 mol 1% 以下) で、容量低下や安全性低下を伴うことなく、サイクル性能の向上を達成できるようになる。

【0050】

【発明の効果】

上述したように、本発明においては、コバルト源としてのコバルト化合物 (例えば、炭酸コバルト、水酸化コバルト) の合成時に共沈によりジルコニウムが 0.1 mol 1% 以上で、0.9 mol 1% 以下添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として用いるようにしている。この結果、ジルコニウムの少量の添加で、容量低下や安全性低下を伴うことなく、サイクル性能の向上を達成できるようになる。

【0051】

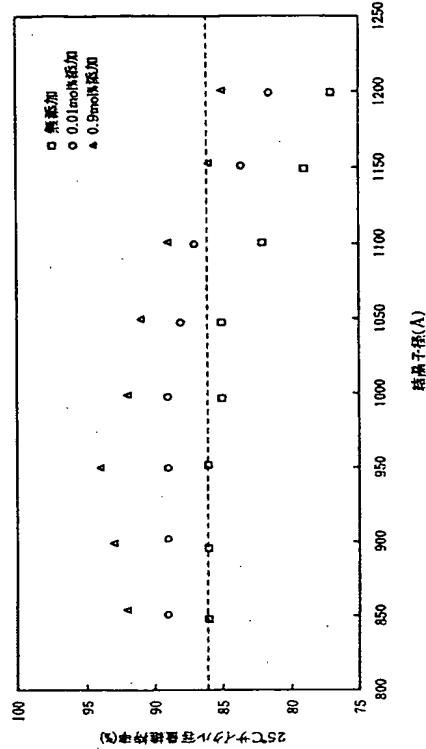
なお、上述した実施の形態においては、正極活物質として表面に均質にジルコニウムが添加された六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物を用いる例について説明したが、六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物のコバルトの一部を、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) などで置換したリチウム含有コバルト酸化物を用いるようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

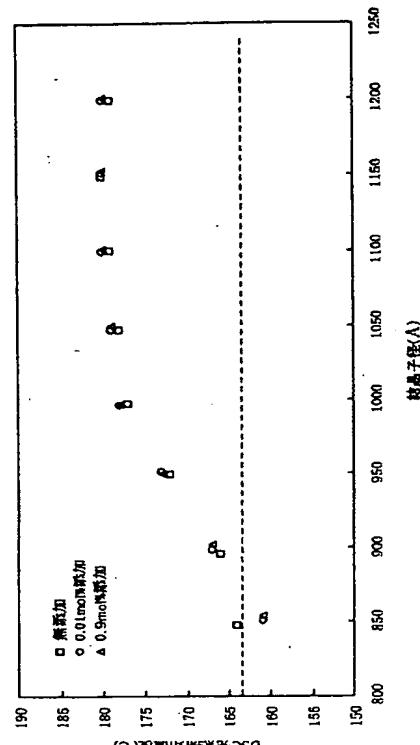
【図 1】コバルト酸リチウムの結晶子径と、25°C でのサイクル容量維持率の関係を示すグラフである。

【図 2】コバルト酸リチウムの結晶子径と、DSC 発熱開始温度の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 西田 伸道

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AE05
 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05 CJ11 CJ21 EJ01 HJ01
 HJ05 HJ06
 5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CB08 DA02 DA09 EA02 GA02 HA01
 HA05 HA06